



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨7 EP 0 930 338 B 1

⑩ DE 697 09 141 T 2

⑤1 Int. Cl. 7:
C 08 L 27/12
C 08 L 33/16
C 08 L 101/00

②1 Deutsches Aktenzeichen:	697 09 141.4
⑧6 PCT-Aktenzeichen:	PCT/JP97/03218
⑨6 Europäisches Aktenzeichen:	97 940 357.3
⑧7 PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 98/13421
⑧6 PCT-Anmeldetag:	12. 9. 1997
⑧7 Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	2. 4. 1998
⑨7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	21. 7. 1999
⑨7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	12. 12. 2001
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	4. 7. 2002

③0 Unionspriorität:
25279196 25. 09. 1996 JP
33089196 11. 12. 1996 JP

⑦3 Patentinhaber:
Daikin Industries, Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑧4 Benannte Vertragstaaten:
DE, FR, GB, IT

⑦2 Erfinder:
KITAHARA, Takahiro, Osaka 566, JP; YAMAGUCHI,
Fumihiko, Yodogawa Works of Daikin In, Osaka 56,
JP; HONDA, Yoshitaka Yodogawa Works of Daikin I,
Osaka 566 a 566, JP

⑤4 HARZZUSAMMENSETZUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 697 09 141 T 2

DE 697 09 141 T 2

Beschreibung

Erfindungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Harzzusammensetzung und einen aus dieser Harzzusammensetzung hergestellten Formgegenstand.

Verwandte Techniken

Es ist bekannt, beim flammhemmend machen eines thermoplastischen Harzes fibrilliertes Polytetrafluorethylen (PTFE) zusammen mit einem Flammschutzmittel zum thermoplastischen Harz zu geben, um das Tropfen bei der Verbrennung zu verhindern und die Menge an Flammschutzmittel zu verringern.

Die zu solch einem flammbeständigen thermoplastischen Harz gegebene PTFE Menge ist mit etwa 0,1 bis 1,0 Gew.% gering, genügt jedoch, um das Tropfen bei der Verbrennung zu verhindern.

Da jedoch PTFE keine Affinität für andere Stoffe zeigt, ergibt sich der Nachteil, daß selbst die Zugabe einer solch geringen Menge die Schlagfestigkeit des thermoplastischen Harzes erheblich verringert.

Ferner wird PTFE zugegeben, um dem thermoplastischen Harz Gleiteigenschaften zu verleihen. In diesem Fall variiert die Zugabemenge in Abhängigkeit von der Verwendung zum Gleiten und der Art des thermoplastischen Harzes. Bei einer Verwendung mit geringem Gleiteffekt, beispielsweise in Materialien für CD-ROM-Schlitten (CD-ROM tray), wie sie in

PCs vorliegen, gibt man PTFE in einer Menge von 2 bis 5 Gew.% zu einem Acrylnitril/Butadien/Styrol (ABS)-Harz, und selbst bei Getrieben, die man in Büroautomatisierungsgeräten verwendet, gibt man PTFE in einer Menge von etwa 5 Gew.% zu einem Polycarbonatharz.

Bei einer Verwendung, die einen hohen Gleiteffekt erfordert, z.B. in Materialien für Lager, gibt es auch Fälle, wo man PTFE in einer Menge von 20 bis 50 Gew.% zu Polyphenylensulfid zugibt.

Selbst bei der PTFE-Zugabe in relativ großer Menge ergibt sich der Nachteil einer verringerten Schlagfestigkeit.

Ferner hat man bislang bei der Herstellung von Steckern und Buchsen in elektrischen und elektronischen Bauteilen ein Kabelende (terminal) durch Löten mit dem Harz des Steckers verbunden, indem man das Kabelende durch ein Durchgangsloch führte. Infolge der Kapillarität passiert das verwendete Flußmittel das Durchgangsloch und erreicht das Kabelende. Da saure Bestandteile im Flußmittel enthalten sind, können sie die Korrosion des Kabelendes verursachen und einen Kontaktbruch und dgl. verursachen.

EP-A-0 460 689 offenbart eine Gleitmaterialzusammensetzung, die umfaßt:

- (a) 100 Gew.Teile eines Polyphenylensulfids und
- (b) 5 bis 100 Gew.Teile einer Harzmischung aus
 - 10 bis 90 Gew.% eines schmelzverarbeitbaren fluorhaltigen Harzes und
 - 90 bis 10 Gew.% Polytetrafluorethylen.

Spezifische Beispiele des schmelzverarbeitbaren fluorhaltigen Harzes sind Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymere, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymere, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymere und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymere,

Polyvinylidenfluorid, Polychlortrifluorethylen, wobei PFA und ETFE bevorzugt sind.

JP-A-63-66526 offenbart eine aromatische Polyether-Ketonharzzusammensetzung, die fünf Bestandteile umfaßt, d.h. (1) ein aromatisches Polyetherketonharz, (2) ein Tetrafluorethylenharz, (3) ein spritzgießbares Fluorharz, (4) ein aromatisches Polyesterharz und (5) eine Calciumverbindung. Es wird gelehrt, Tetrafluorethylenharz und das spritzgießbare Fluorharz als fluorhaltige Polymere zu verwenden. Das spritzgießbare Fluorharz ist Tetrafluorethylen/Perfluoralkylvinylether-Copolymer (PFA), Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Ethylen/Tetrafluorethylen oder Polyvinylidenfluorid. Dieses Dokument setzt sich mit den guten Gleiteigenschaften der Harzzusammensetzung auseinander.

JP-A-485349 betrifft eine gleitvermittelnde Harzzusammensetzung, die einen synthetischen Kautschuk, ein thermoplastisches Fluorharz und ein niedermolekulargewichtiges fluorhaltiges Copolymer umfaßt. Es wird gelehrt, das thermoplastische Fluorharz und das niedermolekulargewichtige fluorhaltige Copolymer als fluorhaltiges Polymer zu verwenden. Das niedermolekulargewichtige fluorhaltige Polymer ist ein Fluorolefinpolymer, wie Tetrafluorethylen (TFE) und Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), ein Fluorpolyether mit der Hauptkettenstruktur $-C_nF_{2n}-O-$ (n ist eine ganze Zahl von 1 bis 4), eine Polyfluoralkylgruppenhaltige Verbindung (C_2 bis C_{20}) mit einer Hauptkettenstruktur $CF_3-(CF_2)$, oder $H(CF_2)_6-$.

Zusammenfassung der Erfindung

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Harzzusammensetzung bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Schlagfestigkeit aufweist und ein Fließmittel gut abstößt.

Die vorliegende Erfindung stellt eine Harzzusammensetzung bereit, die umfaßt:

- (a) ein fluorfrees thermoplastisches Harz,
- (b) ein fluorhaltiges Harz, das ein Tetrafluorethylenhomopolymer, ein modifiziertes Tetrafluorethylenpolymer oder ein Kern/Schalenpolymer des Tetrafluorethylens ist, und
- (c) ein Polyfluoralkyl-haltiges Polymer, das
 - (i) ein Homopolymer oder Copolymer eines Polyfluoralkyl-haltigen (Meth)Acrylats oder
 - (ii) ein Polyfluorester ist.

Die Harzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann ferner (d) ein Flammschutzmittel umfassen.

Die vorliegende Erfindung stellt ferner einen Formgegenstand zur Verfügung, der aus dieser Harzzusammensetzung hergestellt wird.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Das fluorfrees Harz (a) ist ein thermoplastisches Harz, das kein Fluoratom aufweist.

Das thermoplastische Harz umfaßt Harze vom Styroltyp (z.B. Polystyrol, Acrylnitril/Styrolharze (AS), Acrylnitril/Butadien/Styrolharze (ABS); Harze vom Olefintyp (z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polymethylpenten); Polyvinylchlorid; Harze vom Carbonattyp (z.B. Polycarbonat (PC), ein Legierungsharz vom PC-Typ, wie Polycarbonat-Acrylnitril/Butadien/Styrol-Legierungsharze (PC/ABS)); ein Harz vom Polyamidtyp (z.B. Nylon, vollständig aromatisches Polyamid); ein Harz vom Polyestertyp (z.B. Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, vollständig aromatischer Polyester); ein Legierungsharz vom Polyamidtyp;

ein Legierungsharz vom Polyestertyp; ein Acrylharz (z.B. Polymethylmethacrylat, Polyacrylnitril); Polyacetal; Polyetheretherketon und Polyphenylensulfid; modifizierter Polyphenylenether.

Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des fluorfreien Harzes (a) kann von 1.000 bis 1.000.000 betragen.

Das fluorhaltige Harz (b) ist ein Homopolymer des Tetrafluorethylen (TFE), ein modifiziertes TFE-Polymer oder ein Kern/Schalenpolymer des TFEs. Das fluorhaltige Harz (b) kann ein feines Pulver sein, das man durch Emulsionspolymerisation oder ein Formpulver, das man durch Suspensionspolymerisation erhält.

Das modifizierte Tetrafluorethylenpolymer ist ein Copolymer, das man durch Copolymerisieren der folgenden modifizierenden Monomere in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gew.% (bezogen auf das Copolymer) gewinnt. Die modifizierenden Monomere, die man beim modifizierten Polymer verwendet, umfassen z.B. Hexyfluorpropylen, Trifluormonochlorethylen, Perfluorvinylether und Fluoralkylethylen. Das Kern/Schalenpolymer ist beispielsweise in den japanischen Offenlegungsschriften mit den Nrn. 154,842/1992, 158,651/1990, 274,711/1990, 247,408/1989 und 312,836/1988 beschrieben.

Das Kern/Schalenpolymer umfaßt z.B. (i) feine Polytetrafluorethylenpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,05 bis 1,0 μm , die einen Kern umfassen, der aus einem hochmolekulargewichtigen Polytetrafluorethylen hergestellt wurde und fibrilliert sein kann, und eine aus einem niedermolekulargewichtigen Polytetrafluorethylen hergestellte Schale, die nicht fibrilliert sein kann, und (ii) feine Teilchen mit einer mittleren Partikelgröße von 0,05 bis 1,0 μm , die einen Kern umfassen, der aus einem Polymer besteht, das aus 99 bis 100 Gew.% Tetrafluorethylen

und 0 bis 1 Gew.% eines fluorhaltigen mit Tetrafluorethylen copolymerisierbaren Olefins hergestellt wurde, und eine Schale, die mindestens aus einem Copolymer besteht, das unter Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymeren, Ethylen/Chlortrifluorethylen-Copolymeren, Tetrafluorethylen/Ethylen/Hexafluorpropylen-Copolymeren, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymeren, Tetrafluorethylen/Perfluorvinylether-Copolymeren, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen/Perfluorvinylether-Copolymeren und Vinylidenfluorid/Tetrafluorethylen-Copolymeren ausgewählt wird

Das fluorhaltige Harz (b) kann ein niedermolekulargewichtiges (z.B. mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht von 1×10^4 bis 8×10^5) Tetrafluorethylenhomopolymer bzw. ein modifiziertes Polymer sein.

Das fluorhaltige Harz (b) kann ein Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP), Tetrafluorethylen/Perfluorvinylether-Copolymer (PFA), Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE), Polyvinylidenfluorid (PVdF), Tetrafluorethylen/Ethylen/Hexafluorpropylen-Copolymer, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen/Perfluorvinylether-Copolymer und Vinylidenfluoridcopolymer sein. Das in Vinylidenfluoridcopolymeren mit Vinylidenfluorid copolymerisierte Comonomer umfaßt Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Chlortrifluorethylen (CTFE), Trifluormonochlorethylen (TrFE) und eine Kombination dieser Comonomere.

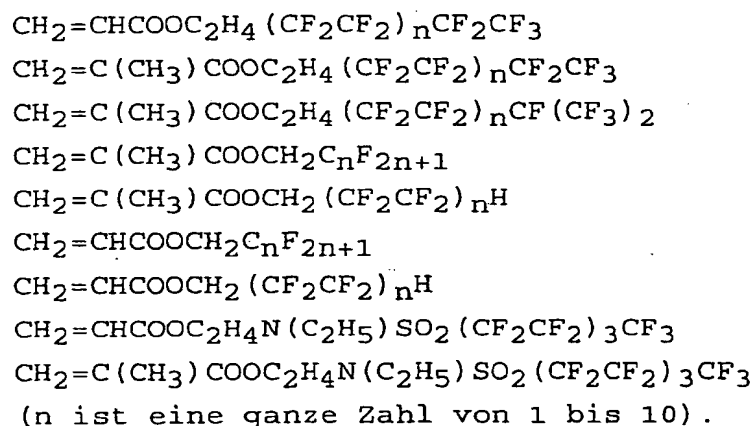
Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des fluorhaltigen Harzes (b) kann von 1×10^3 bis 1×10^7 betragen.

Die Menge des fluorhaltigen Harzes (b) kann von 0,01 bis 100 Gew.Teile, bezogen auf 100 Gew.Teile des fluorfreien Harzes (a), betragen. Man variiert die Menge vorzugsweise in

Abhängigkeit von der gewünschten Verwendung. Beispielsweise beträgt die Menge vorzugsweise von 0,1 bis 5,0 Gew.Teile, um dem thermoplastischen Harz die Eigenschaft, nicht zu tropfen, zu verleihen. Um Gleiteigenschaften zu verleihen, beträgt die Menge vorzugsweise von 2 bis 60 Gew.Teile.

Das Polyfluoralkylgruppen-haltige Polymer (c) ist (i) ein Homopolymer eines Polyfluoralkyl-haltigen Monomers oder ein Copolymer aus dem besagten Monomer und einem damit copolymerisierbaren Comonomer oder (ii) ein Polyfluorester.

Beispiele von (Meth)Acrylaten mit Polyfluoralkylgruppe(n) werden im folgenden angegeben:



Die Zahl der Kohlenstoffatome in der Polyfluoralkylgruppe kann von 5 bis 18 betragen. Die Polyfluoralkylgruppe kann eine Perfluoralkylgruppe sein. Insbesondere (Meth)Acrylester, in denen die Zahl der Kohlenstoffatome in der Polyfluoralkylgruppe von 8 bis 12 reicht, sind bevorzugt. Diese werden allein oder in Kombination verwendet.

Das Comonomer, das man mit dem Polyfluoralkyl-haltigen Monomer copolymerisieren kann, umfaßt (Meth)Acrylataalkylester, (Meth)Acrylsäureamid, Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, α -Methylstyrol, Polyoxyethylen(meth)acrylat und Polyoxypropylen(meth)acrylat.

Das Polyfluoralkyl-haltige Polymer (c) kann auch ein Polyfluorester sein. Die Polyfluorester sind Polyfluoralkylgruppen- und Estergruppen-haltige Verbindungen und können den in den japanischen Offenlegungsschriften 139,696/1978 und 139,697/1978 beschriebenen Verbindungen entsprechen.

Die Polyfluorester weisen sich wiederholende Einheiten der Formeln (1) oder (2) auf:

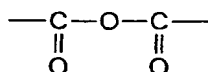


worin Rf eine Polyfluoralkylgruppe mit 3 bis 21 Kohlenstoffatomen und n die ganze Zahl 0 oder 1 ist,

und sich wiederholende Einheiten der Formel (3):

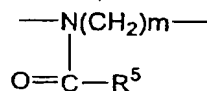


worin R ein Rest ist, der nach dem Entfernen der Gruppe



von einem zyklischen Anhydrid verbleibt.

Zusätzlich zu den sich wiederholenden Einheiten der Formeln (1) oder (2) und (3) können die Polyfluorester ggf. sich wiederholende Einheiten der Formel $-(\text{OCR}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}_4)-$ und/oder der Formel:



aufweisen, worin R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe, die ggf. einen Substituenten aufweisen, darstellt, R^5 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Arylgruppe, die ggf. einen Substituenten aufweisen, darstellt, und m die ganze Zahl 2 oder 3 ist.

Das gewichtsgemittelte Molekulargewicht des Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers (c) kann von 1.000 bis 1.000.000 betragen.

Die Menge des Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers (c) kann von 0,001 bis 50 Gew.Teile, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.Teile, z.B. 0,1 bis 5 Gew.Teile, bezogen auf 100 Gew.Teile des fluorfreen Harzes, betragen.

Typische Beispiele des Flammenschutzmittels (d) sind Verbindungen, die Elemente aus der Gruppe 5B der Periodensystems, wie Stickstoff, Phosphor, Antimon und Wismut enthalten, und Verbindungen, die Elemente der Gruppe 7B, d.h. Halogene, enthalten. Die halogenhaltigen Verbindungen umfassen aliphatische halogenhaltige Verbindungen, alizyklische halogenhaltige Verbindungen, aromatische organische halogenhaltige Verbindungen, wie Bromverbindungen, beispielsweise Tetrabrombisphenol A (TBA), Decabromdiphenylether (DBDPE), Octabromdiphenylether (OBDPE), TBA Epoxy/Phenoxy-Oligomere und bromiertes vernetztes Polystyrol, und Chlorverbindungen, beispielsweise chloriertes Paraffin und Perchlorcyclopentadecan. Die phosphorhaltigen Verbindungen umfassen z.B. Phosphatester und Polyphosphatsalze. Die antimonhaltigen Verbindungen verwendet man vorzugsweise in Kombination mit Halogenverbindungen und umfassen z.B. Antimontrioxid und Antimonpentaoxid. Außerdem kann man auch Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid und Molybdäntrioxid verwenden. Man kann die Art und Zugabemenge des Flammenschutzmittels (d) beliebig wählen und ist nicht auf die gegebenen Beispiele beschränkt.

Die Menge des Flammschutzmittels (d) kann von 0 bis 40 Gew.Teile, z.B. 0,01 bis 30 Gew.Teile, bezogen auf 100 Gew.Teile des fluorfreien Harzes (a), betragen.

Ferner kann man fachbekannte Additive, wie UV-Absorber, Antioxidantien, Pigmente, Formhilfsstoffe, Calciumcarbonat und Glasfasern ggf. zu der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung geben.

Mittel zum Mischen der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung umfassen Einschneckenextruder, Doppelschneckenextruder, offene Walzen, Kneter und Mischer, sind aber nicht auf diese Beispiele begrenzt.

Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung kann als flammhemmendes Harz und in Gleitbauteilen für Büroautomatisierungsgeräte (OA = office automation) (z.B. Gehäuse für PCs, Faksimilegeräte, Kopiermaschinen und Drucker, Chassismaterialien, Materialien für CD-ROM-Schlitten, Lagergleitbauteile, Stoffe zum Versenden von Papier und Materialien für Keyboards) verwendet werden.

Man kann die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung auch als Harz verwenden, das Gleiteigenschaften aufweist, Abriebbeständigkeit zeigt und Knirschgeräusche, z.B. in elektrischen Geräten (z.B. Klimaanlage und Videorekordern), Kameras und Automobilteilen dämpft.

Ferner fand man, daß man einen Formgegenstand aus Harz mit ausgezeichneter Wasser- und Ölabstoßung erhalten kann, indem man das Polyfluoralkylgruppen-haltige Polymer, das eine geringe Oberflächenspannung aufweist, der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung beimengt. Man stellte fest, daß man die Wasser- und Ölabstoßung durch eine thermische Behandlung des Formgegenstands aus Harz bei 70 bis 130°C weiter verbessern kann und daß der resultierende Gegenstand in Küchengeräten, Badezimmergegenständen, Toilettenausrüstungen (z.B.

Waschbecken, Badewanne und Sanitärbehälter) verwendet werden kann.

Spezielle Beispiele des Formgegenstands umfassen:

Badezimmergegenstände (Badewanne, ein innerer Abschnitt eines Einheitsbades, ein Waschbecken, ein Eimer, ein Seifengestell, eine Seifenschale, ein Shampooregal und ein Stuhl);

Küchengeräte (eine Deckentür in einer Systemküche, ein Spülbecken, ein Waschbecken, eine dreieckige Ecke, ein Entwässerungseimer und ein Seifenregel);

Toilettenausrüstung (ein Toilettensitz, ein Papierhalter, eine Toilettenecke, ein Wassertank, ein Handtuchregel, eine Toilettenbürste und ihr Gehäuse);

Gegenstände zur Krankenpflege (eine tragbare Toilette, ein leicht zu handhabender Toilettensitz und ein Handlauf);

Waschraumausrüstung (ein Waschtisch oder -ständer, ein Tubenständer, ein Zahnbürstenbecher, eine Schale, ein Handtuchregel und ein sogenannter "Miller"-Ständer);

Reinigungs-ausrüstung (ein Eimer, ein Kompostierbehälter, ein Schlauch und ein Mülleimer);

Ausrüstung für einen (Wand)Schränk (eine Kleiderkiste, ein Regal zum Ablegen und einen Haken); und

Säuglingsartikel (eine Bettpfanne, ein Toilettensitz für Kinder, ein Säuglingswaschbecken, ein Hocker und eine Babyflasche).

Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung kann zu Hause in Bereichen eingesetzt werden, die Schmutz ausgesetzt sind (z.B. in schiebbaren Fensterrahmen, Bodenmaterial, Tapeten, chemischen Tatamimatten, TV- und Radiogehäusen, Audioregalen und inneren Abdeckungen in einem Kühlschrank).

Die Zeit zur thermischen Behandlung kann von 30 Minuten bis 20 Stunden, z.B. von 1 bis 3 Stunden betragen.

Ferner kann man die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung als Harz einsetzen, das Flußmittel am Ansteigen in Materialien (insbesondere in Polybutylenterephthalatharz) für elektrische oder elektronische Stecker hindert. Wenn man die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung als Steckerbauteil verwendet, kann man verhindern, daß das Flußmittel bis zu einem Kabelende ansteigt, wenn man das Kabelende durch ein Durchtrittsloch führt, um das Kabelende zu löten.

Man kann die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung zu einem Formgegenstand formen. Man kann das Formen durch Spritzguß, Druckformen, Transferformen, Extrudieren, Blasformen und Kalendrierformen bewirken.

Beispiele

Im folgenden bezieht sich der Ausdruck "Teile" auf Gewichtsteile, falls nicht anders angegeben. Die Testverfahren wurden in der vorliegenden Erfindung in der folgenden Weise durchgeführt.

Schlagenergie

Als Schlagenergiwert bestimmte man das Mittel von 10 Messungen an einer ungekerbten Probe bei einer Hammerkapazität von 588 N/cm (60 kgf·cm) bei einer Schlaggeschwindigkeit von 3,45 m/Sek. mit einem Charpy-Schlagtester (hergestellt von Toyo Seiko Co., Ltd.).

Flammbeständigkeit

Die Flammbeständigkeit wurde gemäß dem UL (underwriters' laboratories) 94 Verbrennungstest, Klasse V der Vereinigten Staaten durchgeführt.

Kontaktwinkel

Den Kontaktwinkel von Wasser und n-Hexadecan auf der Oberfläche eines Formgegenstands bestimmte man mit einem Kontaktwinkel-Meßgerät (hergestellt von Kyowa Kaimen Kagaku K.K.).

Reibungskoeffizient

Man bestimmte das Verschleißabriebvolumen einer Probe gegenüber einem ABS-Harz (Diapet ABS1002, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) bei einer Last von 1.000 g/cm² bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 0,3 m/Sek. mit einem Druckabriebtester (hergestellt von Orientec K.K.). Man berechnete den spezifischen Verschleiß durch Abrieb aus dem Abriebverschleißvolumen nach der folgenden Gleichung:

$$\text{Spezifischer Abriebverschleiß} = W/P \cdot V \cdot T$$

worin W das Verschleißabriebvolumen (cm³) ist,

P die Last (kg) ist,

V die Rotationsgeschwindigkeit (m/Sek.) ist und

T die Meßzeit (Std.) ist.

Eigenschaft als Flußmittelbarriere

Ein Formgegenstand wurde mit einem schmalen Durchgangsloch für ein Stromzuführungskabelende versehen. Diesen Formgegenstand tauchte man in eine 80 Gew.%ige Lösung eines käuflich erhältlichen Flußmittels (Solderite CF-220VH) in Isopropylalkohol und führte dann das Kabelführungsende in das Durchgangsloch ein. Optisch wurde bewertet, ob das Flußmittel bis zum Kabelführungsende anstieg oder nicht.

O: Das Flußmittel stieg nicht bis zum Kabelführungsende an.

x: Das Flußmittel stieg bis zum Kabelführungsende an.

Synthesebeispiel 1

Man füllte einen 2 l-Vierhalskolben mit 300 g Polyfluoralkylacrylat $[\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{CF}_3]$ (mittlerer Wert von n : 3,65), 300 g Stearylmethacrylat $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{17}\text{H}_{35}]$, 600 g Isopropylalkohol (Lösungsmittel) und 30 g Laurylmercaptan (Lösungsmittel) und tauschte die Atmosphäre im Kolben gegen Stickstoff aus. Nach Erhöhen der Temperatur auf 70°C gab man 4 g Azobisisobutyronitril zu und polymerisierte die Mischung 15 Stunden unter Rühren. Danach gab man die Mischung zu einer großen Methanolmenge, um einen Niederschlag zu bilden, trennte den Niederschlag durch Filtrieren ab und trocknete ihn bei 40°C unter reduziertem Druck, wodurch man 538 g eines Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers erhielt. Dieses Polymer wurde in einem Mörser zu einem Pulver zerkleinert.

Synthesebeispiel 2

Man wiederholte die Vorgehensweise des Synthesebeispiels 1, abgesehen davon, daß die Menge des Polyfluoralkylacrylats 210 g betrug, die Menge an Stearylmethacrylat 90 g betrug und 600 g n-Perfluorhexan anstelle von 600 g Isopropylalkohol verwendet wurden, wodurch man 261 g eines Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymerpulvers erhielt.

Beispiel 1

100 Gew.Teile eines ABS-Harzes (thermoplastisches Harz) [ABS15, hergestellt von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.], 22,5 Teile eines bromierten Epoxyharzes (Flammschutzmittel) [YDB-408, hergestellt von Tohto Kasei K.K.], 7,0 Gew.Teile Antimontrioxid (Flammschutzmittel) [ATROX-S, hergestellt von Hinon Seiko Co., Ltd.] und 0,39 Teile eines Pulvers, worin man feines Polytetrafluorethylenpulver [Polyflon F-201, hergestellt von Daikin Industries Ltd.] und das im Synthesebeispiel 1 hergestellte Polyfluoralkylgruppen-haltige

Polymer vorläufig in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 gemischt hatte, wurden bei Raumtemperatur 10 Minuten in einem Trommelmischer vermischt und in einem Doppelschnecken-Knetextruder miteinander verbunden und pelletisiert unter Erhalt einer flammbeständigen ABS-Harzzusammensetzung.

Die Bedingungen für die Knetextrusion waren eine Extrusionstemperatur von 210°C, eine Schneckenumdrehung von 130 U/Min. und eine Zuführrate von 8 kg/Std.

Dann stellte man eine UL94-Verbrennungsprobe mit einer Länge von 12,7 cm (5 Inch), einer Breite von 1,3 cm (1/2 Inch) und einer Dicke von 0,16 cm (1/16 Inch) und eine Charpy-Schlagprobe mit einer Länge von 12,7 cm (5 Inch), einer Breite von 1,3 cm (1/2 Inch) und einer Dicke von 0,31 cm (1/8 Inch) in einer Spritzgußvorrichtung [SG50, hergestellt von Sumitomo Heavy Industries, Ltd.] her. Dann führte man den UL94-Verbrennungstest und den Charpy-Schlagtest durch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

Man wiederholte die Vorgehensweise des Beispiels 1, ohne das in Synthesebeispiel 1 hergestellte Polyfluoralkylgruppenhaltige Polymer zu verwenden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

Man mischte auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 100 Teile ABS-Harz (thermoplastisches Harz) [ABS15, hergestellt von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.], 4,0 Teile niedermolekulargewichtiges Polytetrafluorethylenpolymer [Lubron L-5, hergestellt von Daikin Industries Ltd.] (gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von etwa 300.000) und 2,0 Teile des in Synthesebeispiel 1 hergestellten

Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers und erhielt eine ABS-Harzzusammensetzung.

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 stellte man eine Charpy-Schlagtestprobe mit einer Länge von 12,7 cm (5 Inch), einer Breite von 1,3 cm (1/2 Inch) und einer Dicke von 0,31 cm (1/8 Inch) und eine Abriebtestprobe (eine geformte Scheibe mit einem äußeren Durchmesser von 4,6 cm, einem inneren Durchmesser von 1,2 cm und einer Dicke von 0,3 cm) in der Spritzgußvorrichtung her und führte den Charpy-Schlagtest und den Abriebtest durch. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ferner behandelte man die Charpy-Schlagtestprobe thermisch 1 Stunde bei 90°C und untersuchte dann den Kontaktwinkel bei Wasser und n-Hexan. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

Man wiederholte die Vorgehensweise des Beispiels 2, ohne das Polyfluoralkylgruppen-haltige Polymer, das in Synthesebeispiel 1 hergestellt wurde, zu verwenden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

Man wiederholte die Vorgehensweise des Beispiel 2, abgesehen davon, daß man das in Beispiel 2 der japanischen Offenlegungsschrift 154,842/1992 beschriebene Kern/Schalenpolymer des Polytetrafluorethylens anstelle des niedermolekulargewichtigen Polytetrafluorethylens verwendete. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Das Kern/Schalenpolymer des Polytetrafluorethylens wurde auf die folgende Art und Weise hergestellt. Man füllte einen 6 l-Autoklaven aus rostfreiem Stahl mit 2.960 ml deionisiertem Wasser und 1,9 g Ammoniumperfluorooctanoat, und ersetzte,

während die Mischung auf 55°C erhitzt wurde, die Atmosphäre im System 3 mal durch Stickstoffgas und 2 mal durch Tetrafluorethylen (TFE)-Gas, um Sauerstoff zu entfernen, und hielt das System mit TFE unter Rühren bei 250 U/Min. bei einem inneren Druck von 0,78 MPa (8 kgf/cm²) des TFEs und einer inneren Temperatur von 55°C. Durch Komprimieren mit TFE füllte man eine wäßrige Lösung aus 30 mg (10 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasser) Ammoniumpersulfat (APS) in 20 ml Wasser ein und stellte den inneren Druck des Autoklaven auf 0,88 MPa (9 kgf/cm²) ein. Der Verlauf der Reaktion beschleunigte sich, wobei man das System unter Rühren bei 250 U/Min. bei einer Reaktionstemperatur von 55°C hielt. Das TFE wurde kontinuierlich zugeführt, so daß der interne Druck des Autoklaven bei 0,88 ± 0,05 MPa (9 ± 0,5 kfg/cm²) gehalten wurde. Sobald nach Zugabe des Starters das während der Reaktion verbrauchte TFE 390 g erreichte, beendete man die TFE-Zufuhr und das Rühren und ließ das TFE im Autoklaven entweichen.

Während man dann den inneren Druck auf 0,88 MPa (9 kgf/cm²) durch TFE erhöhte, führte man unter Druck eine wäßrige Lösung aus 1.800 mg (600 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasser) APS in 20 ml Wasser und 36 g 1,2-Dichlorethan ein. Danach startete man die Reaktion erneut durch Rühren und führte das TFE kontinuierlich so zu, daß der innere Druck des Autoklaven bei 0,88 ± 0,05 MPa (9 ± 0,5 kfg/cm²) lag. Sobald 780 g TFE-Monomer in der Reaktion verbraucht waren, beendete man das Rühren und Zuführen des Monomers und ließ sofort das Gas im Autoklaven frei, um Normaldruck zu erzeugen und die Reaktion zu beenden. Das Gewichtsverhältnis des Kerns zur Schale im resultierenden Polymer betrug 50:50. Die gesamte Reaktionszeit betrug 20 Stunden. Man gab Ammoniumcarbonat zum resultierenden Latex, rührte die Mischung, koagulierte, wusch und trocknete bei 140°C über 15 Stunden, wodurch man ein Tetrafluorethylen-Kern/Schalenpolymerpulver erhielt.

Beispiel 4

100 Gew.Teile eines Polybutylenterephthalatharzes (thermoplastisches Harz) [1401X06, hergestellt von Toray], 20 Gew.Teile eines bromierten Epoxyharzes (Flammschutzmittel) [YDB-408, hergestellt von Toto Kasei K.K.], 7 Gew.Teile Antimontrioxid (Flammschutzmittel) [ATOX-S, hergestellt von Nihon Seiko Co., Ltd.], 1,3 Gew.Teile eines feinen Polytetrafluorethylenpulvers [Polyflon MPA FA-500, hergestellt von Daikin Industries Ltd.] und 2,0 Gew.Teile des in Synthesebeispiel 2 hergestellten Polyfluoralkylgruppenhaltigen Copolymers wurden bei Raumtemperatur 10 Minuten vorläufig in einem Trommelmischer gemischt und in einem Doppelschneckenextruder miteinander verbunden und pelletisiert, unter Erhalt einer PBT-Harzzusammensetzung.

Die Bedingungen der Knetextrusion waren eine Extrusionstemperatur von 240°C, eine Schraubenumdrehung von 130 U/Min. und eine Zuführtrate von 8 kg/Std.

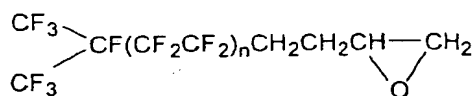
Dann stellte man eine UL94-Verbrennungsprobe und eine Charpy-Schlagprobe her und führte die entsprechenden Tests durch. Ferner testete man das Verhalten als Flußmittelbarriere unter Verwendung der UL94-Verbrennungsprobe. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

Man wiederholte die Vorgehensweise des Beispiels 4, ohne das in Synthesebeispiel 2 hergestellte Polyfluoralkylgruppenhaltige Polymer zu verwenden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Synthesebeispiel 3

526 g Rf-Epoxy mit der folgenden Formel:



($n=3,5$), 120 g Phenylglycidylether, 238 g Phthalsäureanhydrid und 41 g Essigsäureanhydrid wurden in ein 1,5 l-Reaktionsgefäß aus Glas eingeführt und auf 130°C in einem Ölbad erhitzt. Nachdem sich die gesamte Mischung gelöst hatte gab man 0,72 g N,N-Dimethylbenzylamin zu und ließ 10 Stunden unter Rühren reagieren. Die Reaktion wurde beendet, sobald der Peak des Rf-Epoxy im Gaschromatogramm verschwand. Nach Beendigung der Reaktion goß man das Polymer in eine Wanne, ließ bis zur Verfestigung abkühlen und mahlte zu einem Pulver.

Synthesebeispiel 4

876 g Rf-Epoxy (das gleiche wie in Synthesebeispiel 3), 31 g Bernsteinsäureanhydrid und 104 g Phthalsäureanhydrid wurden in ein 1,5 l-Reaktionsgefäß aus Glas eingeführt und auf 140°C in einem Ölbad erhitzt. Man gab 1,00 g N,N-Dimethylbenzylamin zu und ließ 15 Stunden unter Rühren reagieren. Die Reaktion wurde beendet, sobald der Peak des Rf-Epoxy im Gaschromatogramm verschwand. Nach Beendigung der Reaktion goß man das Polymer in eine Wanne, ließ bis zur Verfestigung abkühlen und mahlte zu einem Pulver.

Beispiel 5

4,0 Teile eines niedermolekulargewichtigen Polytetrafluorethylenpolymers [Lubron L-5, hergestellt von Daikin Industries Ltd.] (gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von etwa 300.000) und 2,0 Teile des in Synthesebeispiel 3 hergestellten Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers wurden zu 100 Teilen eines Phenolharzes (PM480J, hergestellt von Sumitomo Bakelite Co., Ltd.) als thermohärtendem Harz gegeben, in einer Knetvorrichtung ausreichend geknetet und im Harz gleichmäßig dispergiert. Dann formte man dieses Harz bei

einer Düsentemperatur von 165°C und einer Härtingsrate von 3 Minuten zu einem Formgegenstand mit 5 cm im Quadrat und einer Dicke von 0,3 cm. Diesen Formgegenstand behandelte man thermisch 1 Stunde bei 100°C und maß den Kontaktwinkel gegenüber Wasser und n-Hexadecan. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 6

4,0 Teile eines niedermolekulargewichtigen Polytetrafluorethylenpolymers [Lubron L-5, hergestellt von Daikin Industries Ltd.] (gewichtsgemitteltes Molekulargewicht von etwa 300.000) und 2,0 Teile des in Synthesebeispiel 4 hergestellten Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers wurden zu 100 Teilen eines ungesättigten Polyesterharzes [AP301B, hergestellt von Toshiba Chemical] gegeben, in einer Knetvorrichtung ausreichend geknetet und im Harz gleichmäßig dispergiert. Dann formte man dieses Harz bei einer Düsentemperatur von 145°C und einer Härtingsrate von 3 Minuten und erhielt einen Formgegenstand mit 5 cm im Quadrat und einer Dicke von 0,3 cm. Man behandelte diesen Formgegenstand thermisch und maß dann den Kontaktwinkel auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 härtete man das Phenolharz und maß den Kontaktwinkel, abgesehen davon, daß man weder Polytetrafluorethylen noch die in Synthesebeispiel 3 hergestellte Verbindung zugab. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 härtete man das ungesättigte Polyesterharz und maß den Kontaktwinkel,

abgesehen davon, daß man weder Polytetrafluorethylen noch die in Synthesebeispiel 4 hergestellte Verbindung zugab. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Schlag- energie N/cm (kgf·cm)	Flammbeständigkeit		Kontaktwinkel (°)		spezifischer Abrieb- verschleiß ($\times 10^{-5} \text{cm}^3 \cdot \text{Sek/kg} \cdot \text{m} \cdot \text{h}$)	Eigenschaft als Flußmittel- barriere
		V-Klasse	Zahl der Tröpfchen	Wasser	n-Hexa- decan		
Bsp.1	314 (32)	V-0	0/10	-	-	-	-
Vglbsp.2	127 (13)	V-0	0/10	-	-	-	-
Bsp.2	510 (52)	-	-	90°	44°	263	-
Bsp.3	530 (54)	-	-	89°	44°	223	-
Vglbsp.2	118 (12)	-	-	74°	22°	320	-
Bsp.4	216 (22)	V-0	0/10	105°	48°	-	O
Vglbsp.3	78 (8)	V-0	0/10	76°	24°	-	X
Bsp.5	-	-	-	88°	53°	-	-
Bsp.6	-	-	-	86°	56°	-	-
Vglbsp.4	-	-	-	76°	14°	-	-
Vglbsp.5	-	-	-	74°	16°	-	-

Wirkungen der Erfindung

Die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung, die ein Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymer enthält, das sowohl mit dem fluorfreien Harz als auch dem fluorhaltigen Harz kompatibel ist, das man zugibt, um dem fluorfreien Harz Flammbeständigkeit zu verleihen, es am Tropfen zu hindern und ihm Gleiteigenschaften zu verleihen, ergibt somit einen Formgegenstand mit ausgezeichneter Schlagfestigkeit. Ferner zeichnet sich die erfindungsgemäße Harzzusammensetzung durch ihre Wasser- und Öl-Abstoßung aus, was somit zum Abstoßen eines Flußmittels führt. Man führt dieses Abstoßungsvermögen auf den Transfer des Polyfluoralkylgruppen-haltigen Polymers

15.01.02

22

zur Oberfläche eines Formgegenstands nach Formen der
Harzzusammensetzung zurück.

Patentansprüche

1. Harzzusammensetzung, umfassend:
 - (a) ein fluorfreies thermoplastisches Harz,
 - (b) ein fluorhaltiges Harz, das ein Tetrafluorethylenhomopolymer, ein modifiziertes Tetrafluorethylenpolymer oder ein Kern/Schalenpolymer des Tetrafluorethylens ist, und
 - (c) ein Polyfluoralkyl-haltiges Polymer, das
 - (i) ein Homopolymer oder Copolymer eines Polyfluoralkyl-haltigen (Meth)Acrylats oder
 - (ii) ein Polyfluorester ist.
2. Harzzusammensetzung gemäß Anspruch 1, die (d) ein Flammenschutzmittel umfaßt.
3. Ein aus Harz geformter Gegenstand, der die Harzzusammensetzung des Anspruchs 1 umfaßt.
4. Der aus Harz geformte Gegenstand gemäß Anspruch 3, worin die Harzzusammensetzung (d) ein Flammenschutzmittel umfaßt.
5. Der aus Harz geformte Gegenstand gemäß Anspruch 3 oder 4, worin die Harzzusammensetzung geformt und dann bei 70 bis 130°C thermisch behandelt wird.